

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08183855 A**(43) Date of publication of application: **16.07.96**

(51) Int. Cl

C08G 73/00
C08L 61/34
(21) Application number: **06326844**(22) Date of filing: **28.12.94**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**
(72) Inventor: **SATO AKIHIKO**
AIZAWA TERUKI
HIRAI YASUYUKI
**(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND
 CURED MATERIAL THEREOF**

(57) Abstract:

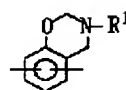
PURPOSE: To obtain a thermosetting resin composition excellent in heat resistance and flame retardancy by using a thermosetting resin having dihydrobenzoxazine rings and a phenolic resin.

CONSTITUTION: This composition consists of a thermosetting resin having dihydrobenzoxazine rings, preferably in an amount of 30-97wt.%, and a phenolic resin preferably in an amount of 3-70wt.%. The thermosetting resin has structural units of formula I and those of formula II (wherein R¹ is methyl or phenyl) at a molar ratio of (1:0.25) to (1:9), wherein the structural units are bound to one another directly or through an organic group. It is more desirable that the phenolic resin comprises a novolak or resol phenolic resin. The hydrogen atoms directly bound to the aromatic rings of the structural units of formula I and those of formula II may be substituted by any substituent.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183855

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	N T B			
C 0 8 L 61/34	L N W			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-326844	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月28日	(72) 発明者	佐藤 愛彦 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館工場内
		(72) 発明者	相沢 輝樹 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館工場内
		(72) 発明者	平井 康之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社下館工場内
		(74) 代理人	弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】 機械的特性の低下等、諸特性を低下させずに硬化性を向上させたジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【構成】 ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂からなる熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物。

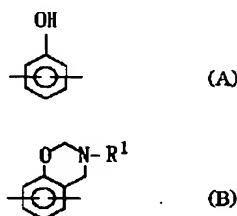
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂からなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂が 30～97 重量% 及びフェノール樹脂が 3～70 重量% からなる請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂が下記式 (A) で表される構造単位 A 及び下記式 (B) で表される構造単位 B を有し、構造単位 A と構造単位 B のモル比 (A/B) が 1/0.25～1/9 であり、各構造単位が直接に又は有機の基を介して結合している樹脂であり、フェノール樹脂がノボラック型又はレゾール型フェノール樹脂である請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



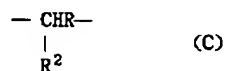
(但し、 R^1 は、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基又は置換フェニル基であり、構造単位 A 及び構造単位 B の芳香環の水素は、構造単位 A のヒドロキシル基のオルト位の一つを除き、任意の置換基で置換されてもよい。)

【請求項 4】 請求項 3 記載のジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂が構造単位 A の数を m 、構造単位 B の数を n としたとき $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ かつ $10 \leq m + n \leq 2$ である請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱硬化性樹脂の構造単位 A と構造単位 B がアルキレン基を介して結合している請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 熱硬化性樹脂の構造単位 A と構造単位 B が下記式 (C) で表される基を介して結合している請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 2】



(但し、 R^2 は、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基又は置換フェニル基を表す。)

【請求項 7】 熱硬化性樹脂の構造単位 A と構造単位 B がキシリレン基を介して結合している請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】 フェノール樹脂がレゾール型フェノール

樹脂である請求項 1 ないし 7 いずれか記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】 レゾール型フェノール樹脂がジメチレンエーテル型レゾール樹脂である請求項 1 ないし 7 いずれか記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 いずれか記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性・難燃性等に優れた高機能成形材料・塗料・コーティング材・接着剤・封止材・積層板・FRP 及び炭素製品原料に用いるジヒドロベンゾオキサジン系熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

20 【従来の技術】 フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂等の熱硬化性樹脂は、その熱硬化性という性質に基づく耐熱性、信頼性により多くの産業分野で用いられている。しかし、フェノール樹脂やメラミン樹脂は硬化時に揮発性副生成物を発生し、エポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂は難燃性に劣り、ビスマレイミド樹脂は非常に高価である等それぞれ固有の問題点が存在し、現実には用途に応じて適宜妥協して使用されている。そこで、これらの欠点を有しない新規な熱硬化性樹脂の開発が従来より進められてきた。

30 【0003】 その一つとしてジヒドロベンゾオキサジン化合物がある (特開昭 49-47387 号公報、米国特許第 5152939 号明細書参照)。この化合物の硬化は、ジヒドロベンゾオキサジン環の開環重合反応を利用するものであるため、揮発分の発生を殆ど伴わずに熱硬化する。

【0004】

40 【発明が解決しようとする課題】 この開環重合反応は通常のフェノール樹脂の硬化反応と比べて硬化に長時間を要するという欠点があり、生産性の点で産業上の用途が限定されるという問題も知られている。この問題を解決するため硬化剤の添加が試みられているが、機械特性の低下、残留硬化剤の分解による揮発分の発生など実用化には至っていない。

50 【0005】 本発明は機械的特性の低下等、諸特性を低下させずに硬化性を向上させたジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂にフェノール樹脂を硬化剤として用いることにより、機械特性等諸特性を低下させずに硬化性を向上させることができることを見だし本発明を完成するに至った。

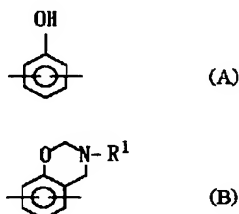
【0007】すなわち本発明はジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂からなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0008】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂の配合割合はジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂 30～97重量%とフェノール樹脂 3～70重量%とすることが好ましい。

【0009】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂としては、下記式 (A) で表される構造単位 A 及び下記式 (B) で表される構造単位 B を有し、構造単位 A と構造単位 B のモル比 (A/B) が 1/0.25～1/9 であり、各構造単位が直接に又は有機の基を介して結合している樹脂が好ましく用いられる。

【0010】

【化3】



(但し、R¹は、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基又はメチル置換等のアルキル置換、メトキシ置換などの置換フェニル基であり、構造単位 A 及び構造単位 B の芳香環の水素は、構造単位 A のヒドロキシル基のオルト位の一つを除き、任意の置換基で置換されてもよい。)

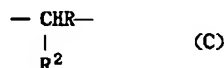
各構造単位の数、特に制限はないが、1分子中に含まれる構造単位 (A) の数を m、構造単位 (B) の数を n としたとき $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ かつ $10 \leq m + n \leq 2$ であることが好ましく、 $10 \leq m + n \leq 3$ であれば更に好ましい。

【0011】その理由は、構造単位 (A)、(B) 間があらかじめ安定な結合によって適切な鎖長が形成されていると、硬化物の特性が良好となるためである。

【0012】各構造単位は、直接に結合していてもよく、有機の基を介して結合していてもよい。有機の基としてはアルキレン基、キシリレン基などが挙げられ、アルキレン基としては、例えば下記式 (C) で表される基、炭素数 5 以上の長鎖アルキレン基などが挙げられる。

【0013】

【化4】



(但し、R²は、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基又はメチル置換等のア

ルキル置換、メトキシ置換などの置換フェニル基を表す。)

本発明の熱硬化性樹脂組成物のジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、ヒドロキシル基のオルト位の少なくとも一つが水素であるヒドロキシフェニレン基を、1分子中に 2 以上有する化合物と、1級アミンとホルムアルデヒド類とを前記ヒドロキシフェニレン基のオルト位の少なくとも一つが水素であるヒドロキシル基 1 モルに対し、1級アミンを 0.2～0.9 モル、及びホルムアルデヒド類を 1 級アミンの 2 倍モル量以上の比で反応させることによって製造される。

【0014】具体的には、ヒドロキシル基のオルト位の少なくとも一つが水素であるヒドロキシフェニレン基を、1分子中に 2 以上有する化合物 (以下、反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物という) と、1級アミンとの混合物を、70℃以上に加熱したホルムアルデヒド類中に添加して、70～110℃、好ましくは、90～100℃で、20分～2時間反応させ、その後、120℃以下の温度で減圧乾燥することによって目的とする熱硬化性樹脂が得られる。

【0015】反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物のヒドロキシル基 1 モルに対し、1級アミンを 0.2～0.9 モル、及び、ホルムアルデヒド類を 1 級アミンの 2 倍モル以上の比で反応させることが肝要である。1級アミンが 0.2 モルより少ないと、ジヒドロベンゾオキサジン環の数が少なくなるので、得られた熱硬化性樹脂を硬化させたとき、架橋密度が小さく、強度が小さい硬化物しか得られない。また、0.9 モルより多いと挙動が従来知られているジヒドロベンゾオキサジン化合物類似となり好ましくない。

【0016】反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物に対する 1 級アミンの配合量は、次のようにして求めることができる。すなわち、ヒドロキシフェニレン基を有する化合物の全ヒドロキシル量と同モル量の 1 級アミンを反応させて、実際に得られた生成物の重量から反応したヒドロキシル基量、すなわち、ヒドロキシフェニレン基を有する化合物中の反応し得るヒドロキシル基量を見積もり、これに対する前記のモル比として算出する。

【0017】1分子中に 2 以上の反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物としては、部分的にフェノール核を有する種々の化合物を用いることができる。具体的にはフェノールノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミンフェノール樹脂、フェノール変性ポリブタジエン等が挙げられる。これらは特に限定するものではないが架橋点となるヒドロキシル基のオルト位が無置換であるものが硬化特性の点で望ましく、そのため例えばフェノールノボラック樹脂の場合は、オルト率が小さく、比較的分子量の小さいいわゆるランダムノボラックを用い

ることが好ましい。

【0018】上記の樹脂は、1分子中の反応しうるヒドロキシフェニレン基の数が異なった化合物の集合であり、製造中に生成した熱硬化性化合物の一部が互いに重合する。従って、得られる本発明の熱硬化性化合物は、m及びnが異なった化合物の集合体となる。m及びnが異なった化合物を単離することは、現状では不可能である。

【0019】1級アミンとしては具体的にはメチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、トルイジン、アニシジンなどの置換アニリン等が挙げられる。

【0020】脂肪族アミンであると、得られたジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の硬化が速いが硬化物の耐熱性がやや劣り、アニリンのような芳香族アミンであると、得られた熱硬化性化合物を硬化させた硬化物の耐熱性はよいが硬化が遅くなる。

【0021】このジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、150℃以上、望ましくは、170～220℃に加熱することにより、触媒や硬化剤を用いなく、副生成物を生じることなく硬化する。

【0022】これらのジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は2種以上を組み合わせ用いることもできる。またこれらの多官能ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂をあらかじめ80～180℃、好ましくは120～160℃で処理することにより、その一部を予備重合させ成形時の硬化速度や熔融粘度を調節することもできる。

【0023】フェノール樹脂としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂を用いることができる。ノボラック樹脂としてはフェノールノボラック樹脂やビスフェノールノボラック樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂等が挙げられる。レゾール樹脂としては液状、固形レゾール、ジメチレンエーテル型レゾール、メチロール型レゾール等が挙げられる。

【0024】ノボラック樹脂を用いた場合、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂単独の場合よりも機械特性が低下することがあるためレゾール樹脂を用いるのが好ましい。レゾール樹脂のうちでも固形のジメチレンエーテル型レゾール樹脂を用いることにより機械特性を低下させずに硬化性を向上させることができる。

【0025】ジメチレンエーテル型レゾール樹脂等のフェノール樹脂の添加量が3重量%未満になると硬化性を向上させることが難しくなる。70重量%を超えると硬化性が向上しにくく、機械特性が低下することがある。フェノール樹脂の添加量を3～70重量%にすることにより機械特性等の諸特性を低下させずに硬化性を向上させることができる。

【0026】またヘキサメチレントラミンや水酸化カルシウム等のフェノール樹脂用の硬化剤を必要に応じて用いることができる。

【0027】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂は両者をミキサー等で微粉砕した後、粉体混合してもよいが、加熱ロール等で熔融混合することが好ましい。

【0028】また、上記組成物には必要に応じて充填剤、強化繊維、着色剤、接着剤等を添加することもできる。

【0029】

【作用】本発明は上記樹脂組成物とその硬化物を提供するものである。ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂との樹脂組成物とすることによりジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂単独より硬化性が向上し、更に機械特性や難燃性が良好な硬化物を得ることができる。これらは上記樹脂組成物を加熱ロール等により混練し然る後に180～220℃、成形圧20～70kgf/cm²で3～10分間圧成形又は移送成形することにより得られ、更に180～220℃で5～120分間硬化させることにより、より良好な特性を有する硬化物が得られる。

【0030】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】実施例1～11、比較例1～5

ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の合成(I)

(1) フェノールノボラック樹脂の合成

フェノール1.9kg、ホルマリン(37%水溶液)1.15kg、しゅう酸4gを5リットルフラスコに仕込み、還流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を6666.1Pa以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去した。得られた樹脂は軟化点89℃(環球法)、3～多角体/2核体比89/11(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるピーク面積比)であった。

【0032】(2)ジヒドロベンゾオキサジン環の導入
上記により合成したフェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシ基16mol相当)をアニリン0.93kg(10mol相当)と混合し80℃で5時間攪拌し、均一な混合溶液を調製した。5リットルフラスコ中に、ホルマリン1.62kgを仕込み90℃に加熱し、ここへノボラック/アニリン混合溶液を30分間かけて少しずつ添加した。添加終了後30分間、還流温度に保ち、然る後に100℃で2時間6666.1Pa以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得るヒドロキシ基の75%がジヒドロベンゾオキサジン化されたジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂を得た。

【0033】ジヒドロベンゾオキサジン化合物の合成(II)

(1) フェノールノボラック樹脂の合成

フェノール1.9kg、ホルマリン(37%水溶液)

7

1. 10 kg、しゅう酸4 gを5リットルフラスコに仕込み、ジヒドロベンゾオキサジン化合物の合成(I)と同様にしてフェノールノボラック樹脂を合成した。得られた樹脂は軟化点84℃(環球法)、3~多核体/2核体比82/18(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるピーク面積比)であった。

(2) ジヒドロベンゾオキサジン環の導入

以下ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の合成(I)と同様にしてジヒドロベンゾオキサジン環を導入した。得られた熱硬化性樹脂組成物は、フェノールノボラック樹脂の、反応しうるヒドロキシル基の71%にジヒドロベンゾオキサジン環が導入されたものであった。

【0034】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の合成(III)

キシリレン変性フェノール樹脂(三井東圧化学株式会社製商品名ミレックスXL-225-3L)1.70 kg(ヒドロキシル基10mol相当)、アニリン0.52 kg(5.6mol)、ホルマリン(37%水溶液)0.91 kgの配合で上記合成法と同様に反応しうるヒドロキシル基の71%にジヒドロベンゾオキサジン環が導入された熱硬化性樹脂を合成した。

【0035】ジメチレンエーテル型レゾール樹脂の合成
フェノール2 kg、ホルマリン(37%水溶液)0.38 kg、パラホルムアルデヒド0.78 kgを5リットルフラスコに仕込み還流温度で6時間反応させた。引き続き内部を6666.1 Pa以下に減圧し、水蒸気蒸留により未反応のフェノール及び水を除去した。得られた*

8

*樹脂は軟化点77℃であった。

【0036】フェノールノボラック樹脂の合成

フェノール1.9 kg、ホルマリン(37%水溶液)

1.15 kg、しゅう酸4 gを5リットルフラスコに仕込み、還流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を6666.1 Pa以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去した。得られた樹脂は軟化点84℃(環球法)、3~多核体/2核体比82/18(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるピーク面積比)であった。

【0037】フェノール樹脂をフラスコに仕込み、110~120℃に加熱して樹脂を溶解し、ここにジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂を加え、均一になるまで10分間攪拌した。

【0038】上記の樹脂を表1、表2の割合で混合した樹脂組成物を粉碎し、内径120×80×4 mmの金型内に充填し180℃、1.96 MPaで10分間加熱加圧して硬化物を作製した。樹脂組成物の特性は、ゲルタイムについては樹脂組成物0.3 gを180℃に加熱したゲルタイマー上で1回/秒で攪拌し続け糸引きがなくなるまでの時間とした。

【0039】硬化物の特性は、曲げ強さ及び曲げ弾性率はJISK6911に準じ、23℃、曲げ速度2 mm/分で評価した。難燃性についてはUL-94に準じ、3.6 mm厚さで評価した。

【0040】以下この結果を3~6に示す。

【0041】

【表1】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂	I	30	40	50	60	70	97	50				
	II								50	50		
	III										50	50
ジメチレンエーテル型レゾール樹脂		70	60	50	40	30	3		50		50	
ノボラック樹脂								50		50		50

【0042】

40 【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
2,6-ビス(4-フェニルオキシフェニル)エーテルを有する熱硬化性樹脂	I	100				
	II		100			
	III			100		
ジメチレンエーテル型レゾール樹脂					100	
ノボラック樹脂						85
ヘキサメチレンテトラミン						15

【0043】

【表3】

	実施例				
	1	2	3	4	5
ゲルタイム(秒)	39	39	45	53	58
硬化物外観	赤色透明	赤色透明	赤色透明	赤色透明	赤色透明
硬化物表面	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
曲げ強さ(MPa)	154.6	156.7	158.8	157.3	159.4
曲げ弾性率(MPa)	5410	5465	5497	5569	5605
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0044】

【表4】

	実施例				
	6	7	8	9	10
ゲルタイム(秒)	98	86	117	133	82
硬化物外観	赤色透明	赤色透明	赤色透明	赤色透明	赤色透明
硬化物表面	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
曲げ強さ(MPa)	159.0	159.8	168.8	72.7	136.8
曲げ弾性率(MPa)	5735	5663	5475	5782	4853
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0045】

【表5】

	実施例
	11
ゲルタイム(秒)	101
硬化物外観	赤色透明
硬化物表面	平滑
曲げ強さ(MPa)	52.9
曲げ弾性率(MPa)	4924
難燃性	V-0

【0046】

【表6】

11

12

	比較例				
	1	2	3	4	5
ゲルタイム(秒)	110	190	133	69	18
硬化物外観	赤色透明	赤色透明	黄橙色透明	褐色不透明	褐色不透明
硬化物表面	平滑	平滑	平滑	微小気泡多	微小気泡多
曲げ強さ(MPa)	158.8	171.5	137.2	118.6	62.6
曲げ弾性率(NPa)	5782	5684	4410	5220	5120
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0047】

【発明の効果】本発明の熱硬化性樹脂組成物は速硬化であり、その硬化物は良好な機械特性、難燃性を備えている。したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物は高機能

性成形材料、塗料、コーティング材、接着剤、封止材、積層板、FRP及び炭素製品原料などとして有用である。